

Requested Patent: JP5046061A

Title:

VOLUME HOLOGRAM OPTICAL FILM AND PRODUCTION THEREOF AND
WINDOW FORMED BY USING THIS FILM ;

Abstracted Patent: JP5046061 ;

Publication Date: 1993-02-26 ;

Inventor(s): KORISHIMA TOMONORI; others: 01 ;

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD ;

Application Number: JP19910233859 19910821 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: G03H1/02; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/029; G03F7/031 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the film which can be photopolymerized by a long wavelength region of visible light or near IR light by using a photopolymerized compsn. contg. a specific photoradical polymn. initiator and radically polymerizable org. compd. and having the layer structure of periodically varying refractive indices by photopolymn.

CONSTITUTION: The photo-radical polymn. initiator consisting of a quaternary ammonium cation and borate anion is used as the photopolymn. initiator. The quaternary ammonium cation has preferably absorption in the visible light to the near IR light. The photopolymerized compsn. consisting of such photo- radical polymn. initiator and the radically polymerizable org. compd. as essential components is used. Such compsn. is applied with rays unified in phases on one straight line or from two directions so that the photopolymerized compsn. is cured in a laminar form by utilizing the interference effect of the two rays. The curing over the entire part is completed by light or heat, etc. The volume hologram optical film having the layer structure of periodically varying refractive indices is obtd. in this way.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-46061

(43) 公開日 平成5年(1993)2月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 F 7/004	5 2 1	7124-2H		
7/027		9019-2H		
7/029		9019-2H		
7/031		9019-2H		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-233859	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)8月21日	(72) 発明者	郡島 友紀 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	田辺 譲 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 体積ホログラム光学フィルム及びその製造方法及びそれを用いた窓

(57) 【要約】

【目的】 可視光の長波長域または近赤外光で光重合可能な体積ホログラム光学フィルムを得る。

【構成】 4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物とを含む光重合組成物を用いて、光重合により屈折率が周期的に変化する層構造を有する体積ホログラム光学フィルムを得る。

BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物を必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を硬化させてなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラム光学フィルム。

【請求項2】 4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物を必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を層状に硬化させる工程と、ついで全体の硬化を完了する工程とからなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラムフィルムの製造方法。

【請求項3】 請求項1の体積ホログラム光学フィルムを用いたことを特徴とする窓。

【請求項4】 請求項3の窓において、赤外線を反射し、可視光を透過させることを特徴とする窓。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光重合性化合物を用いた体積ホログラム光学フィルム及びその製造方法及びそれを用いた窓に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 体積ホログラム光学フィルムとして、樹脂フィルム中に屈折率の異なる層が層状に積層されたものが知られている。これは、例えば光硬化性樹脂に1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあてて、干渉を生じさせ、層状に屈折率の異なる層が積層されるようにして製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この場合、光重合開始剤としてはビスイミダゾール類とシクロペンタノン-2,5-ビスメチレン類の組み合わせ等が知られているが、必ずしも、得られた体積ホログラム光学フィルムの耐熱性や耐光性は優れていない。また、従来の光重合開始剤は

2

青色から緑色の光には感度が良いものの、赤色から近赤外光に対しては感度が低く、近年需要が増してきたこれらの波長領域の体積ホログラム光学フィルムの製造には適していなかった。

【0004】

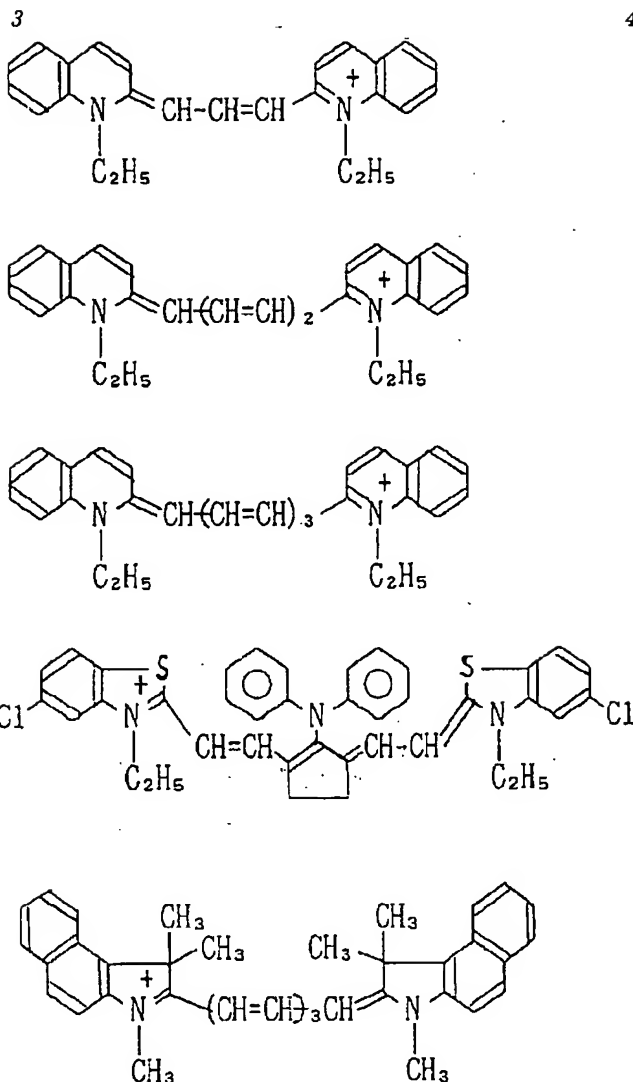
【課題を解決するための手段】 本発明は、前記のような課題を解決するためになされたものであり、4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物を必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を硬化させてなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラム光学フィルム、及び、4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物を必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を層状に硬化させる工程と、ついで全体の硬化を完了する工程とからなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラムフィルムの製造方法、及び、それを用いたことを特徴とする窓、及び、それを用いて赤外線を反射し、可視光を透過させることを特徴とする窓を提供するものである。

【0005】 本発明の体積ホログラム光学フィルムは、屈折率の高い層と、屈折率の低い層とが繰り返り積層されている。もちろん、屈折率の高い層と屈折率の低い層とが完全に分離した状態でもよいが、通常は徐々に屈折率が変化している。

【0006】 本発明では、光重合開始剤として、4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤を用いる。この場合、4級アンモニウム陽イオンが可視光から近赤外に吸収を持つことが好ましく、4級アンモニウム陽イオンはシアニンアミウム、インモニウム系色素であることが好ましい。具体的な陽イオンとしては、以下のような陽イオンがある。

【0007】

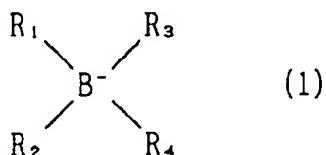
【化1】



【0008】ボレート陰イオンは下記一般式(1)で表される。なお、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、アルキル基、アリール基、アルキルアリレン基、アリールアルキレン基、アリル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式及び飽和または不飽和のヘテロ環式基を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の中の少なくとも一個は炭素数1~8のアルキル基または炭素数7~16のアリールアルキレンである。

【0009】

【化2】



【0010】このうち、好ましいボレート陰イオンは、光により分解してトリアリルボロンとアルキルラジカルまたはアリールアルキルラジカルになるものである。こ

れには例えば、トリフェニルブチルボレート陰イオンやトリアニルブチルボレート陰イオン等がある。

【0011】これらの光ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合過程で酸素を吸収しうるN,N-ジアルキルアニリンなどを併用してもよく、有機ホウ素のアンモニウム塩、例えばテトラブチルアンモニウムブチルトリホスフェート等を併用してその分解を促進してもよい。

40 【0012】本発明で用いるラジカル重合可能な有機化合物は慣用のラジカル重合可能なエチレン性不飽和化合物であればよい。代表的な化合物としては、アクリル系光重合性化合物がある。例えば、各種アクリレートモノマー、アクリレートオリゴマー等を混合して使用する。

【0013】本発明では、これにさらにホログラムの形成を容易にするため、熱重合可能なモノマーや未硬化物の混合液に可溶性ポリマー性バインダーを併用してもよい。このほか、これに粘度調整剤、着色剤、色素等の添加剤を添加しても良い。

50 【0014】本発明では、この光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物を必須成分とする光重合

5

組成物を用いる。これに、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を層状に硬化させる。次いで、光または熱等により全体の硬化を完了する。これにより、屈折率が周期的に変化する層構造を有する体積ホログラム光学フィルムを製造する。

【0015】この体積ホログラム光学フィルムは、屈折率の異なる層によって回折を行う。本発明では、従来光重合の開始が困難であった可視光から近赤外に吸収を持つ4級アンモニウム陽イオンを用い、可視光から近赤外

10の波長で光重合を開始できる。このため、屈折率の異なる層のピッチを大きく取ることができるので、可視光から近赤外の波長でホログラム特性を生じせしめることができる。

【0016】本発明ではこのようにして、屈折率が異なる層が積層される。この屈折率差は理想的には、2つの層間で屈折率 n_1 が n_2 に急激に変化するものであるが、実際の体積ホログラム光学フィルムでは、通常徐々に屈折率が変化している。このため、その屈折率の高い層の中の最大値を n_1 、屈折率の低い層の中の最小値を n_2 とし、20屈折率差 Δn を $\Delta n = n_1 - n_2$ で表す。本発明では、この屈折率差 Δn は、回折効率と回折光の半値幅に関連するので、大きい程よく、この層間の屈折率差を少なくとも0.02以上とし、好ましくは0.05以上とする。

*【0017】この層の数は、所望の回折効率によって決まるが、ピッチ（屈折率の高い層と低い層とを1組にして1ピッチとする）にしておおむね10～100程度である。屈折率差 Δn が0.2程度の場合、30ピッチ積層することにより、回折効率はほぼ90%を超える。屈折率差 Δn が0.1程度の場合には、同程度の回折効率を得るためには、約60ピッチ程度積層する必要がある。

【0018】本発明では、この層構造は、フィルム面に平行であってもよいし、フィルム面に対して特定の角度傾斜していてもよい。フィルム面に平行に近い場合、反射型の体積ホログラムになるし、フィルム面に垂直に近い場合、透過型の体積ホログラムになる。

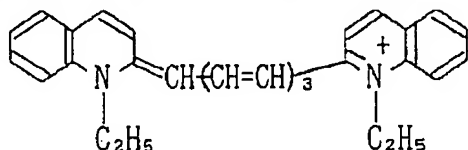
【0019】

【実施例】実施例1

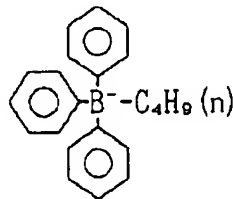
アクリル系光重合性モノマー、オリゴマーと下記式(2)で表される4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤と、N,N-ジメチルアニリン、ポリビニルブチラール、N-ビニルカルバゾール、2-フェノキシエチルアクリレート、溶媒であるテトラヒドロフラン、メタノールとを混合し、未硬化の光重合組成物の混合液を得た。この混合液をガラス板に流延した。

【0020】

【化3】



(2)



【0021】露光用の光源として、近赤外半導体レーザー（波長830nm）を光源として用い、ビームエキスパンダーで平行光線とし、これを鏡を用いて二つの光束にした後、1直線上にない2方向からガラス板上に流延した未硬化の混合液に照射した。その後、全体をハロゲンランプ光にあてて硬化を完了させて、体積ホログラム光学フィルムを製造した。

【0022】この体積ホログラムフィルムは850nm付近に反射能を有していた。この体積ホログラム光学フィルムを、一対のガラス板の間にはさみ込んで窓にしたとこ

ろ、近赤外線を反射し、可視光を透過する窓になった。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、得られた体積ホログラムフィルムの耐熱性や耐光性は優れており、また、赤色から近赤外光に対して感度が高く、近年需要が増してきたこれらの波長領域の体積ホログラムフィルムの製造に適してる。

【0024】本発明は、本発明の効果を損しない範囲内で種々の応用が可能である。

BEST AVAILABLE COPY